

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2893648号

(45) 発行日 平成11年(1999) 5月24日

(24) 登録日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 23/10

B 0 1 J 23/10

A

B 0 1 D 53/94

32/00

B 0 1 J 23/63

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

32/00

B 0 1 J 23/56

3 0 1 A

請求項の数12(全 15 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-322255

(22) 出願日 昭和63年(1988)12月22日

(65) 公開番号 特開平1-281145

(43) 公開日 平成1年(1989)11月13日

審査請求日 平成7年(1995)12月21日

(31) 優先権主張番号 1 3 6 2 7 9

(32) 優先日 1987年12月22日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

前置審査

(73) 特許権者 999999999

ローヌーブーラン・シミ

フランス国92408クルブボワ、ケ・ボ  
ール・ドゥーメ、25

(72) 発明者 ジェイムズ・ビー・スプーナー

米国ペンシルベニア州ウィロウ・グロー  
ブ、ゴーン・ドライブ2924

(72) 発明者 アルビン・ビー・スタイルズ

米国デラウェア州ウィルミントン、グレ  
イスン・ロード1301

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

審査官 関 美祝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒支持体材料

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ及び少なくとも一種のランタニド  
オキシドの一体混合物よりなり、細孔の20～30%が、20  
0～400オングストロームの範囲内の細孔直径を有する、  
複数の安定な、高度に多孔性の、共沈微結晶子粒子を含  
む触媒担体材料。

【請求項2】 アルミナの量が触媒担体材料の全固形分の  
1～75重量%である特許請求の範囲第1項記載の触媒担  
体材料。

【請求項3】 ランタニドオキシドの形態のランタニドが  
触媒担体材料中にアルミナの重量に対して1～45重量%  
の量で存在する特許請求の範囲第1項記載の触媒担体材  
料。

【請求項4】 更に、フィルム形成材料を含んでなる特許  
請求の範囲第1項記載の触媒担体材料。

2

【請求項5】 フィルム形成材料が触媒担体材料の全重量  
の2～40重量%を構成する特許請求の範囲第4項記載の  
触媒担体材料。

【請求項6】 アルミナと直径が90オングストロームより  
小さい32.9°の2θ角度のセリア微結晶子を有する酸化  
セリウムとの一体混合物よりなる複数の安定な、高度に  
多孔性の共沈微結晶子を含む触媒担体材料。

【請求項7】 アルミナと直径が75オングストロームより  
小さいランタン微結晶子を有する酸化ランタンとの一体  
混合物よりなる複数の安定な、高度に多孔性の共沈微結  
晶子を含む触媒担体材料。

【請求項8】 ガス類の酸化或いは還元方法において、該  
ガス類を高温でアルミナ及び少なくとも一種のランタニ  
ドオキシドの一体混合物よりなり、細孔の20～30%が、  
200～400オングストロームの範囲内の細孔直径を有す

3

る、複数の安定な、高度に多孔性の共沈微結晶粒子粒子を含んでなる触媒担体材料と接触させることを特徴とする方法。

【請求項9】前記ガス類が内燃機関排気中に存在する特許請求の範囲第8項記載の方法。

【請求項10】アルミナと少なくとも一種のランタニドオキシドとの一体混合物よりなり、細孔の20~30%が、200~400オングストロームの範囲内の細孔直径を有する、複数の安定な、高度に多孔性の共沈微結晶粒子粒子を有する触媒担体材料の製造方法において、該方法が、

a) 水溶液の全固形分が1~20重量%である水溶性ランタニド塩及び水溶性アルミニウム塩の水溶液を形成し、  
b) 該ランタニド及びアンモニアを該水溶液から、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム又はアンモニアと二酸化炭素との組合せから選ぶ沈澱剤を用いて温度15°C~50°C及びpH6.0~8.0で共沈させて微結晶粒子粒子を得、及び

c) 該微結晶粒子を乾燥及び焼成すること、  
ことを特徴とする方法。

【請求項11】共沈生成物の少なくとも一部が焼成される特許請求の範囲第10項記載の方法。

【請求項12】共沈生成物が水及びフィルム形成材料と共に粉碎される特許請求の範囲第10項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

発明の分野

本発明は触媒組成物及びそれらの製造方法及び使用方法に関する。より詳細には、本発明は下塗りを与えるのに有用な触媒下塗り材料或いは触媒的に孔径分布及び高度の多孔度を有する支持体担体に関する。

従来技術の説明

多くの種類のウオツシューコート即ち下塗り（以下被膜と称する）並びに固体の予備成形触媒基盤が公知である。先ず、本願において用いられる支持体という用語は、触媒基盤としての役割を果す低表面積構造体に主として適用されることが注意されるべきである。この低表面積支持体には触媒複合体の最外表面を形成する触媒物質に対してのアンカー或いはベースとしての役割を果す比較的高表面積を有する下塗り即ちウオツシューコートが塗布される。或いは又、触媒下塗り材料は各種幾何学的形状に圧縮或いは押出されて、直接に触媒を支持するために用いられる。その様な固体は粉末、顆粒、シート、球形、押出物、ハニカム或いはモノリス構造、円筒或いはリング、サドル、星状物などの各種形態にある。ウオツシューコート及び高表面積触媒支持体のいずれの役割も果す材料の一例としては、下塗りとして及び同様に球形、円筒及び各種形状の押出物として高表面積支持体として広く用いられているアルミナがある。下塗りは低表面積支持体によつてはさもなくば達成できない高触媒活性を達成するために低表面積支持体に塗布される高

4

表面積のフィルムであると考えることができる。

各種の高強度低圧力損失触媒支持体が公知である。これらの支持体は平滑な平面を有し、触媒的に不活性であり、非多孔性であり、低表面積を有することを特徴とする。

触媒は支持体材料の表面に塗布することができる前に、高表面積材料の膜或いは層が先ず塗布されなければならない。その様な多層触媒は化学工業或いは廃ガス中の汚染物質を減少することを含む燃焼性或いは有害物質の処理のための減少方法にしばしば用いられる。例えば、これらの触媒は炭素質物質の酸化並びに自動車排気物に含まれる酸化窒素の還元に用いられる。

現在の技術は、低表面積ハニカム及び同様のモノリス支持体により例示される強固な基盤よりなる典型的触媒複合体により説明することができる。この基盤材料は典型的には平滑表面を有し、高密度且つ多孔性であるので、接着性が強く、耐火性の、高表面積及び多孔性のフィルム或いは被膜が塗布される。我々の発明が向けられており、以下に十分に説明されるのは、この被膜である。最後にこの膜上或いは膜中に含浸、浸漬、スプレーその他の手段により貴金属或いは卑金属群からの酸化触媒よりなる触媒被膜が塗布される。

その様な従来技術の触媒複合体の具体例としては、触媒成分が白金族金属、希土類金属及びアルミナ成分を含む米国特許3,993,572号明細書に開示されているものが挙げられる。開示されている希土類金属酸化物としてはセリウム、サマリウム及びプラセオジウムが挙げられる。この触媒成分はこれらの成分を共沈することにより調製される。その様な共沈は液体或いは固体の表面吸収或いは沈澱のいずれかとして説明されている。アルミナ粉末のセリウム塩による含浸も又開示されている。

米国特許3,867,309号明細書はパラジウム及び希土類、鉄、マンガンを及ぶ亜鉛より選ばれる金属の高表面積ガンマアルミナ球体への堆積に関する。希土類即ちランタニドの一例は硝酸セリウムである。同様に、米国特許3,903,020号明細書は通常球状の既に形成されたアルミナ上或いは中へのセリウムの含浸を記載している。このセリウム塩は、好ましくは硝酸セリウムである。硝酸セリウムを球体に塗布した後、全複合体を次いで焼成して硝酸ランタニドを分解し、内部分散酸化物を安定化剤としてアルミナ中に導入する。

米国特許3,867,313号及び3,899,444号各明細書は、希土類金属の水溶性分解性塩類及び水溶性アルミニウム塩の水溶液を調製し、溶液から遊離水を蒸発させ、及び対で得られたアルミニウム塩及び希土類金属塩の混合物を加熱することを含む別の方法を開示している。塩類の均一な混合物が得られ、引続き比較的低表面積酸化物に分解される。これらの混合酸化物が冷却されて支持体材料がこの様にして生成される。この方法及びその僅かの変容は硝酸塩の分解が比較的接着性の酸化物或いは混合酸化

物を生成する望ましい結果を有するので広く応用されている。しかしながら、その様な酸化物の活性は分解操作の結果、上記の如く密度が高く且つ表面積の低い酸化物を生ずるので極めて貧弱なものである。更に、これらの特許は主としてフィルムの接着に関するものであり、その他の物理的特性にはより少ない程度に関連するに過ぎない。米国特許3,867,312号明細書はランタン及び水酸化アルミニウムの沈澱からのゲルの形成に言及し、そのゲルは次いで球体に加工されている。これらの球体は触媒被膜の支持体材料となる。この生成物の接着フィルムとしての使用については何等の言及もなされていない。

化学反応或いは接触の排煙減少方法の設計における活性の殆んどは触媒の開発に関するものであるが、触媒支持体材料がそれ自体触媒及び操作設備の総合的設計において重要な因子であることが次第に明らかとなつた。触媒及び触媒床は圧力損失を最少にする様に調製されなければならない。現在の設計者達は、最大触媒性能を得るためには、触媒支持体或いは触媒支持体表面が、なかんづく、ざらざらしていなければならず、又、反応される気体或いは液体が触媒支持体材料の表面に堆積している触媒を実質的圧力損失なしに通過或いは接触するような設計でなければならないことを認識している。

接触が密接である必要があるのみならず、又、触媒支持体に適用される触媒がざらざらした支持体の非多孔性表面上の薄膜として存在する場合にさへも、高い固有活性を有することが必須である。この要請は、触媒として有利な孔径分布、高い安定性、高い多孔度及び平滑平面低圧力損失支持体への堅固な接着性を有する特定の化学組成を有する触媒フィルムに移行する。

この様に、技術上アルミナの安定化のためにランタニドの使用が認識されていたが、全孔容積、孔分布及びこれらの特性の保持を保障する熱的安定性の新規なコントロールを有する高度に安定な触媒支持体組成物の必要性が残っている。

上記引用特許は、一般的に技術状態を代表するものである。これらの教示内容から一般的に水溶性ランタニド塩或いは塩類が後に更に加工され、最終的に被膜として塗布されるか或いは球体、円筒、押し棒などの形態で支持体に作られる何等かの形態の粒状アルミナに添加されることが容易に明らかとなる。その様な調製物において、本発明により教示される緊密な混合物、高多孔度及び再現可能な物理的特性は粒状アルミナ或いはランタニドのいずれかは茲に教えられる共沈の必要性を無にするので、完全に失われてしまう。例えば、従来技術の教示内容からは粒状部分の結晶が、本発明の実施により形成される真に共沈された材料と対比して、大きいので単位結晶対単位結晶の関係において緊密或いは一体化混合物を得ることは不可能である。

#### 発明の概要

従つて、本発明の主目的は、アルミナ及び少なくとも

1種のランタニドの一体混合物よりなる複数の安定な、高度に多孔性の共沈微結晶粒子を含んでなる安定性の高い触媒支持体材料を提供することである。この触媒支持体材料は予備成形された支持体スラリーとして塗布されてウオツシュコート／下塗りとしての役割を果たすか、或いは触媒支持体材料を直接用いて支持体を生成してもよい。

本発明のもう一つの目的はアルミナ及び少なくとも1種のランタニドの可溶性塩類から共沈された微結晶或いは結晶性触媒支持体材料を提供することである。

加えて、本発明の目的は、周期律表の1B、3B、4B、6B、7B、或いは8族からの卑金属酸化物をその上に堆積して有する触媒支持体材料を提供することである。

更に本発明の目的は、ガス類特に自動車排ガス中の一酸化炭素及び炭化水素類を酸化するのに有用である触媒支持体材料を調製することである。

更に本発明の目的はアルミナ及び少なくとも1種のランタニドの一体混合物よりなる複数の安定な、高度に多孔性の共沈微結晶粒子を有する触媒支持体材料の製造方法である。

この役割に用いられる触媒に対する要件及び基本的製造技術の説明を以下に示す。自動車エンジンからの排ガスは極めて高速であるので、この許容可能な速度に対する許容可能な空間速度及び触媒の設計は結果的に極めて高いものとなる。触媒の設計に対する要件は、この極めて高い空間速度及び短い接触時間を考慮に入れなければならないようなものである。更に、触媒床からの背圧は、エンジンの効率を相当に低下させる傾向にあるため、エンジンからの排ガスの背圧をできるだけ低くしなければならぬことから、圧力損失は小さくしなければならぬ。これらの考慮は自動車排ガス減少システムにのみ重要であるだけでなく、又、低圧力損失操作に設計されるあらゆる減少系にも重要である。これは実質的に全ての種類の排気システム並びに電気及びスチーム発生要件のためのその様なスチーム発生ステーションからのボイラー及び煙道ガスからの排ガスを含むものである。

#### 支持体

この触媒複合体に対する支持体材料の第一の基本的要件は高い剛性及び高い強度に対するものである。これは、一般的に薄い、非多孔性の、殆んどガラス状の表面を有する高密度のハニカム型構造を意味する。これは、多くの異なった種類の組成物から成形することができ、コージエライトが最も頻繁に自動車工業において用いられている。その他の系統に対しては、金属、セラミック類似磁器、ムライトなどを用いることができる。工業研究者はこれらの構造を殆んど如何なる種類の組成物から作ることができるかと報告している。しかしながら、最大強度のためには、コージエライトが如何なる現存する材料の中で最良の総合的性質を有するものと思われる。それは殆んどガラス状で極めて高密度の表面を有する。

今説明した支持体材料は、触媒的には本質的に不活性である。それは第4図及び第5図のパートAに示されている。しかしながら、その上に支持される多くの触媒は極めて高温で用いられるので、支持体材料はこれらの高温において化学的に極めて反応性である。これは支持体と先に説明したウオツシューコート間の有害な固体状態反応を引き起こすことがある。支持体とウオツシューコート或いは下塗り間の反応があり得るのみならず、厳しい条件下においては触媒の最終被膜及び支持体材料の成分が完全にウオツシューコートを通して移動して活性触媒である最終被膜を損傷することがある。支持体及び下塗りの成分が触媒被膜の損傷を引き起こし得る程度のそれらの固体状態反応を回避するように設計されなければならないことが明らかとなる。

#### 下層

下層は触媒複合体における重要な成分である。それが支持体材料のガラス状表面に緊密に接着するが、しかし、同時に触媒試薬自体である触媒複合体の第三及び最終成分の保持及び活性分散のために高表面積及び高多孔度を有することを可能にする特性を有しなければならない。それは又、支持体と触媒被膜間の固体状態反応を防止し、触媒被膜と有害に反応してはならない。本発明が向けられているのは、この下層に対してである。それは第4図及び第5図の両者のパートBとして示されている。この下層ができるだけ完全にその意図された用途のために機能するためには、それは既に羅列された特性を有するのみならず、触媒が高温で使用されなければならないので、それは又耐熱性を有しなければならない。触媒は極めて高い空間速度で用いられなければならないので、それは又良く規定された又熱的に安定な特定の孔分布及び全孔容積を有しなければならない。殆んどの場合において、触媒複合体は極めて高い空間速度において用いられるのみならず、又低圧力において用いられ、それはガス類の拡散、及び反応物質の孔及び反応表面積中及び上への吸着が極めて迅速に達成されなければならないことを意味する。これは孔分布が容易な拡散及び物質輸送のために最適の大きい空間の量があり、又、殆んど触媒活性及び表面吸着が起こる最適量の小径孔も存在しなければならないようなものでなければならないことを要請する。本発明の特別の組成及び本例により達成されたものはこれである。二-或いは三-山形態に所望孔分布を達成することに加えて、上記所望特性を有する粉末を更に加工し、コロイド状酸化物を含有した塗料上特性のスラリーを発生させて極めて強く接着させるようにすることができるとが見出された。このコロイド状物質は又適当にコロイドの成分の粒径を選ぶことにより極めて望ましい大きい孔を導入するものと思われる。魅力的な触媒特性も又コロイド、セリア、その他のランタニドオキシドの成分を優れた例となるように選択することにより下塗りに加えることができる。

#### 触媒成分

支持体及び下塗りよりなる触媒複合体は触媒成分である第三の成分を添加することにより完全に達成される。これらの触媒成分は周知であり、第4図及び第5図のパートCとして示される。この表面触媒被覆に有用であるのは貴金属、特に白金、パラジウム及びロジウム、及び元素の周期律表においてある種の族において同定されるある種の卑金属酸化物である。これらの群は通常貴金属及びマンガン、クロム及び銅をそれらの酸化物或いは相互反応生成物として包含する第8族として通常同定される。これらは、アルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、ストロンチウム及びバリウム酸化物を包含する高融点耐火物を導入することにより安定化される。その様な触媒物質は当業者に周知であり、通常周期律表の1B、3B、4B、6B、7B及び8族に見出される。支持体、下塗り及び触媒上塗り間の相互関係のよりよい理解は拡大された詳細な中心成分が支持体(A)であり、薄膜が下層(B)であり、薄い上塗りが触媒成分(C)であることを示す第4図を参照することにより得られた。触媒成分は明確な上塗りであるのみならず、ある場合には下塗り層自体に侵入して下塗り層を通して分散した物質となることがある。第3図は、現尺の支持体を示す図であり、及び第5図は第4図の一つの橋或いは支持体の等角投影図である。その他の支持体、例えば球体、ベレット、棒、サドル、リングなどは良く知られている。

第3図を用いて低表面積ハニカム(モノリス)支持体がとり得る多くの形態の一つを示す。開口部は正方形、六角形、或いは球状でさえあり得、構造自身は正方形、直方形、六角形及び本質的に任意に考えられる幾何学的形状であり得る。第3図の目的は最終触媒複合体の一つの幾何学的形状の外観を示すことである。第4図及び第5図は、下塗りB及び触媒被膜Cが共に塗布された幾つかのセルの詳細を示すものである。第5図はハニカムの単一ウェブに塗布された下塗り及び触媒被覆を示すものである。

#### 本発明の好ましい実施態様の具体的説明

本発明は可溶性塩類から共沈され、高多孔度及び特定の二-山或いは三-山孔分布を有する微結晶の、極めて安定な一体混合物を形成するアルミナ及び少なくとも1種のランタニドを含んでなる触媒支持体材料に関する。

本発明の生成物は微結晶共沈物である。この微細な結晶子の微結晶子凝集物の形成は本発明の望ましい制御された多孔度を得る際に本質的なものである。本発明の凝集物は又極めて安定であり、例えば孔は高温において潰れることがなく、又有利な表面積、孔容積及び分布が保持される。

ランタン系列金属は、本発明の触媒支持体材料において、アルミナと共に酸化物として存在する。ランタン系列における金属としてはランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ガトリニ

ウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イツテルビウム及びルテチウムを含む57乃至71の原子数を有する元素を含み、好ましくは、セリウム、ランタン、プラセオジウム、及びネオジウムである。それらの塩類として市販されている、これらの全部或いは一部の混合物も又有利に用いられる。ランタン系列元素は酸化物、過酸化物或いは亜酸化物の形態で最終調製下塗り中に存在する可能性が最も大きい。

自動車排ガスの場合において、主たる反応は可燃性物質の二酸化炭素及び水への酸化、及び $\text{NO}_x$ の元素 $\text{N}_2$ への還元である。これらの反応は通常高温、一般的には約100°C乃至1000°Cの範囲において起こるが、しかし約300°C乃至約400°Cの温度範囲がより普通である。

触媒下塗り材料中のアルミナの量はその全固形分に基づき約1乃至約75重量%である。ランタニドオキシドはその中のセリア及びアルミナの全重量に基づき約1乃至約45重量%の量で存在する。好ましくは、約15乃至約35重量%のランタニドを用いてアルミナを安定化させる。約80%のアルミナ及び20%のランタニドよりなる触媒支持体材料が好ましい。

本発明の下塗り材料はアルミニウム及びランタニドの水溶性塩類から沈澱される。適当なアルミニウムの水溶性塩としては硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、酢酸アルミニウム、シウ酸アルミニウムなどが挙げられる。硝酸アルミニウムが好ましい。

適当な水溶性ランタニド塩としては、硝酸セリウム、硝酸ランタン、硝酸プラセオジウム、硝酸ネオジウム、硫酸セリウム、塩化セリウム、酢酸ランタン、硝酸ランタン、酢酸セリウム、乳酸セリウム、プロピオン酸セリウム、酪酸セリウムなどが挙げられる。その他のアニオンの幾つかは沈澱中に不幸にして閉塞イオンとして現われることがあるので硝酸ランタニドが好ましい。例えば、硫酸塩は閉塞されて、おそらく触媒を非-触媒硫酸塩或いは硫化物として毒する傾向を有する。

アルミニウム及びランタニド類の可溶性塩類は好ましくは高純度であるのがよい。可溶性塩類の各々は周知の方法により調製される。例えば、硝酸アルミニウムは純粋アルミニウムを同様に高純度の稀硝酸に溶解することにより調製される。アルミニウム金属等量は可溶性塩の調製時の全組成物の約1乃至約50重量%、好ましくは約1乃至約30重量%に相当し得る。

共沈前の水溶液中の塩類の全濃度は通常約0.5乃至約1.5モル、好ましくは約1モル濃度である。水溶液の全固形分は約1乃至約20重量%、好ましくは約5乃至約10重量%である。水溶液の調製時においては、極めて広い温度範囲が適当である。約15°C乃至約50°Cの温度範囲が用いられ、25°C乃至35°Cが好ましい。

触媒下塗りの共沈は好ましくは公知の沈澱剤を用いて行われる。そのような沈澱剤としては炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、二酸化炭素を伴うガス状アン

モニウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ナトリウム、カリウム或いはその他の適当なアルカリの炭酸塩、重炭酸塩、及び水酸化物も又用いられる。しかしながら、得られる硝酸アンモニウムが容易に分解され、焼成時に沈澱物を残すのに対し、Na、K、Rb或いはCsイオンは閉塞されて有害である傾向を有するので炭酸アンモニウムが好ましい。

共沈は約15°C乃至約50°Cの温度範囲に亘って行われるが、しかし約25°C乃至約35°Cの温度が好ましい。共沈の最終pHを調節することは重要である。共沈の最終pHは約6.0乃至約8.0、より好ましくは6.7乃至6.9の範囲である。

沈澱混合物は実施可能であるならばデカンテーションにより洗浄され、及び/又は $\text{H}_2\text{O}$ 過、スラリー化及び再洗浄し、及び次いで $\text{H}_2\text{O}$ 過、乾燥及び焼成される。時には、乾燥沈澱の幾らかを未焼成状態に残し、それを下塗りが支持体に塗布される前に焼成材料と混合することが有利である。焼成時に、この未せようせい材料は分解して被膜に更に多くの多孔度を与える。

焼成後、沈澱がアンモニウム以外のカチオンにより沈澱され、それが焼成沈澱内に閉塞される場合にはアルキル例えばナトリウムをイオン交換によつて除去する。焼成沈澱は攻撃アニオンが許容可能な割合まで減少されるまで約0.1乃至2%濃度の炭酸或いは重炭酸アンモニウム水溶液においてデカンテーションにより繰返し洗浄されるべきである。これは僅かに約50ppmのイオンが沈澱中に残る場合に通常達成される。これは、アルカリが沈澱の物理的及び熱的安定性に悪影響を及ぼすために行われる。

本発明の沈澱触媒下塗りは一般的に支持体には容易に接着しない。フィルム形成物質、例えばコロイド状ランタニドオキシド、最も好ましくはコロイド状セリアの添加が下塗りの支持体への接着特性を改良することが判明した。フィルム形成物質、特にコロイド状ランタニドオキシドは市販されている。接着特性を発生するために必要なコロイド状ランタニドオキシドの使用量は通常固形分即ち沈澱の全重量の約2%乃至約40%、好ましくは約3%乃至約25%である。その様なコロイド状ランタニドの使用は又これが触媒上層の活性に有利な影響を与えるためにも有利である。コロイド状ランタニドの使用から得られる更に一つの利点はより大きいコロイド状粒子が複合体の孔分布の更に変成を導入することである。

もう一つの実施態様において、触媒下塗り及びフィルム形成コロイドのスラリーを粉碎後に単に乾燥して顆粒として使用するために篩分けすることのできるケーキにすることができる。加えて、このスラリーをペーストに脱水してそれを適当なベレット、バー、棒、リングなどに押出することができる。これらの構造は、基盤支持体なしに触媒上層のための満足できる支持体としてそのまま用いることができる。

本発明の触媒下層の孔径は独特であり、且つ重要である。この触媒の孔径は最終的触媒被膜に適合し、反応物質の孔中或いは孔からの物質輸送を小さい機能的孔内における容易な吸着及び反応を行わせるのに十分大きくあるべきである。三つの特別の主たる孔径があり、それらの最初のものは約200オングストローム未満であり、第二のものは約200乃至400オングストロームであり、第三のものは約400オングストロームより大である。孔径対孔数のプロットがこれらのカテゴリーにおける二つのピークを示す場合には、その孔分布は二山である。他方、各カテゴリーにおいて三つのピークが得られる場合には、その孔分布は三山と考えられる。好ましくは、全孔容積の約50～60%が200オングストローム未満であり、全孔容積の約20～30%が200～400オングストローム範囲にあり、及び約10～30%が400オングストロームより大である。この大きい孔の量は反応部位に容易な物質輸送を与えるのに対し、小さい孔の大きい分率は反応部位の豊富さを与える。この二山の特性は自動車排気触媒に特に有効であると考えられる。

本発明の触媒下層の表面積は1000°Cにおける処理後に50m<sup>2</sup>/gより大きいことが好ましい。平均孔容積は、好ましくは約0.15c.c./g乃至約0.5c.c./gの範囲である。

支持体が用いられる場合には、本発明の触媒支持体材料は全触媒構造の主たる量、好ましくは触媒、下層及び支持体の全重量に基づき、典型的には約50乃至約80重量%、好ましくは約50乃至約65重量%である。使用量は経済性、大きさ限定及び設計特性に応じて異なる。

これらの統一支持体はガス流の一般的方向を貫通する複数の流路即ち通路を有することにより特徴付けられる。炭素質燃料の酸化のために使用される場合には、触媒は典型的にはその構造が完全に容器の断面積を占めるように容器内に置かれる。その構造はそれが設計される反応容器の一般形状を有するのが有利であり、又調製時にその様な構造上に支持される触媒は入口及び出口間にガス流の一般的方向に流路を貫通してその中に配置することができる。

これらの支持体は、一体骨格型或いはベレットであるの如何に拘らず、実質的に化学的及び比較的触媒不活性の、高温例えば1300°Cまでのその形状及び強度を保つことのできる剛性材料から構成されるのが好ましい。この支持体は典型的には低い熱膨張率、良好な耐熱衝撃性、及び低い熱伝導性を有する。多孔性表面を有する支持体が好ましいが、表面は比較的無多孔性であつてもよいが、しかしそのような場合には、堆積組成物の接着性を改良するために表面を粗面化するのが好ましい。

骨格型の支持体のガス流路の壁を含む幾何学的、見掛け上の表面積は一般的に支持体の1当たり約0.5乃至6、好ましくは1乃至5平方メートルである。この表面積は、本発明の十分な量の触媒下塗りの堆積に十分なものである。複数の流路、断面積の平方インチ当たり約100～2

500、好ましくは150～500が構造の全面に亘つて分布され、しばしばそれらは支持体の全面積の60%を越える開放面積を規定する。これらの流路は一般的に支持体を貫通し、好ましくは薄い壁により分離される。これらの壁は良好な利用可能な即ち活性な触媒面積を維持しながら構造に剛性及び一体性を与えるのに十分厚くならなければならない。壁厚は従つて約1～25ミル(0.05～0.64mm)の範囲である。流路は所望の見掛け上の表面積に合致する任意の形状及び大きさであり得、反応を行うガス状混合物の比較的自由的な通過を可能にするのに十分大きくあるべきである。

本発明及びその利点を更に例示するために、以下の具体例を示すが、それは例示を目的とするものであり、何等の限定を行うものでないことが了解されるべきである。

#### 実施例 1

アルミナ及びセリウムを含有する下塗りの調製

一連の沈澱を作製して、0%酸化セリウム及び100%酸化アルミニウム乃至100%酸化セリウム及び0%酸化アルミニウムの範囲の各種比率の酸化アルミニウム及び酸化セリウムを導入した。試験された比率はそれぞれ95/5、90/10、80/20、65/35、50/50、35/65、20/80、10/90、5/95、及び0/100%であつた。これらの比率の下塗りは全て水溶性硝酸塩からそれぞれの炭酸塩の共沈により作られた。溶液は合一された硝酸塩の濃度に関し、約1.0モル以下となるようにして調製された。全ての沈澱は、重炭酸アンモニウムを沈澱剤として用いて約35°Cにおいて行われた。引続く消化に際して反応液及びスラリーに補助的二酸化炭素も又添加された。

沈澱の温度は炭酸塩の分解を最小にするために35°Cにされた。炭酸塩は一般的に30°Cを越える温度において不安定である。補助的二酸化炭素は炭酸塩をできるだけ高割合に維持するために添加された。炭酸塩が分解する場合には、焼成時により活性の少ない下塗りを生成し得る水酸化物形成の傾向がある。

100%の酸化アルミニウム及び0%のランタニドオキシドを含有する下塗りの沈澱及び最終調製の段階的説明は以下の通りである：

1. 約349gの硝酸アルミニウム九水和物が水に溶解されて1ℓの溶液を作る1.0モル割合の溶液が調製された。比例的に硝酸アルミニウム及び水溶液割合を増加することにより、より大きな量或いは容量を作ることができる。
2. 別に重炭酸アンモニウムを飽和割合に近い20%溶液を達成する。十分な蒸留水中に溶解することにより、20%の重炭酸アンモニウム溶液が調製された。
3. 硝酸アルミニウム溶液を35°Cまで加熱し、迅速に攪拌した。
4. 重炭酸アンモニウム溶液を同じく35°Cで6.9±0.1のpHに到達するために約1時間が必要とされるような速度で硝酸アルミニウム溶液に添加した。

5.一度6.9のpHが達成されると、重炭酸アンモニウムの添加は停止されたが、しかし、二酸化炭素は1時間の間スラリーを通して吹込まれ続けた。温度はこの間は35°Cに維持された。

6.熱成の期間後、水酸化アルミニウムを濾過し、スラリーの元の容積に等しくなる十分な蒸留水でフィルター上で洗浄された。濾過は一般的にゆつくりであるが、しかしそれは乾燥及び焼成段階を通じて処理された幾らかの酸化アルミニウムを循環することにより改良することが可能であつた。この先に処理された生成物は操作におけるフィルター助剤として作用する。

7.濾過後、水酸化アルミニウムを150°Cで乾燥し、約350°Cで約3時間焼成した。これが実施例において比較のために用いられた沈澱酸化アルミニウムであつた。

前記の如く、以上の説明はアルミナ単独の沈澱法を説明するものである。しかしながら、同一操作がアルミナ及びランタニドオキシドを含有する下塗りを生成する際に用いられる。

本例は又80%の酸化アルミニウム及び20%の酸化セリウムよりなる下塗りの調製も含むものである。349gの硝酸アルミニウム（九水和物）及び30gの硝酸セリウム六水和物は共に1ℓの溶液に溶解され、1モル濃度の溶液を形成した。この溶液を次いで上記工程2〜7と同様にして処理した。得られた共沈酸化セリウム-酸化アルミニウム下塗りを数多くの試験に付した。下塗りを1000°Cに加熱し、その後X線種同定、結晶子径決定及び孔径分布の物理的測定を行った。触媒安定性及び下塗りの触媒活性のための基礎として機能する能力を少量のバジウム触媒が塗布された顆粒状組成物の形成により試験した。

第1A図及び第1B図は共沈10%CeO<sub>2</sub> - 90%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、20%CeO<sub>2</sub> - 80%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び30%CeO<sub>2</sub> - 70%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のX線回折パターンの複製である。これらのパターンは殆んど一致するが、しかし少しの差異があり、下部パターンが10%CeO<sub>2</sub>であり、中のパターンが20%CeO<sub>2</sub>であり及び上部パターンが30%CeO<sub>2</sub>を含有する組成物である。Siが内部標準である。全てのパターンにおいて、CeO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成物は350°Cに約2時間加熱された。このX線回折パターンはCeO<sub>2</sub>は一定の結晶性を発達させるのに対し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は発達させないことを示している。CeO<sub>2</sub>はその結晶子径の増大にも拘わらず、尚本質的には非晶質（60オングストローム未満の直径の結晶子）に留どまるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶子成長を抑制する。

第2A図及び第2B図は熱成なしに800°Cにおいて10%Ce/90%Al、20%Ce/80%Al及び30%Ce/70%Alを用いる本発明の下塗りのX線パターンである。この図において、20%Ce/80%Alが最小の表面の表面積損失を示す。セリアはアルミナを結晶子成長から安全化させる傾向を示す。アルミナ及びセリアは微小に分散された結晶子或いは明確な微結晶子粒子として留どまる。

第2A図及び第2B図は、全ての三つの組成物が800°Cにおいて2時間処理された以外は第1A図及び第1B図と極めて同一である。これは未安定化Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が顕著な結晶性を発達する結果が得られた。次の点を注意すべきである。即ち、三つの組成物は第1A図及び第1B図と同様に同一の相対的位置にあり、10%CeO<sub>2</sub>が下部であり、20%が中線であり、30%が上部線である。最も注目値する事実、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するピークがないことである。これはCeO<sub>2</sub>の結晶化にも拘らず、それは、さもなくば、800°Cにおいて実質的な結晶子成長を示すであろうAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶成長を尚極めて有効に防止しているという事実を示している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の明らかな非晶質構造は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶子が60オングストローム直径未満に留どまることを示している。

この下塗りを又上記で調製された下塗りをコロイド状セリア或いは他のコロイド状ランタニド物質と共に粉碎することにより処理し及び試験し、次いで自動車及びその他の排煙減少系において用いられる典型的ハニカム或いはモノリスにフィルムとして塗布した。ハニカム上にフィルムとして置いた後、下塗りを少量の貴金属特にハニカムの全重量に基づき50ppmのバジウム（フィルム物質自体の重量に基づき約200ppm）で含浸した。

被覆され含浸されたモノリスを次いで数多くのガス流内で試験して工業的及び自動車排ガス流中のいずれにも典型的に存在する有害ガスの減少に対するそれらの有効性を決定した。

本例における調製物に対する試験データを表1に示す。

#### 実施例2

アルミナ及びブラセオジムを含有する下塗りの調製

実施例1の硝酸セリウムとして同一モル及び重量基準で硝酸ブラセオジムを用いた他は、実施例1に従つて沈澱を行った。この例の結果は、実施例1の20/80共沈に対する結果として本質的に同一であつた。結果を表1に示す。全ての試験における空間速度は50,000vol.ガス/vol.触媒/時間であつた。

#### 実施例3

アルミナ及びネオジムを含有する下塗りの調製

この調製は、硝酸セリウムを用いる代わりに同一モル及び重量比基準で硝酸ネオジムを用いる他は、実施例1と同一であつた。試験結果は、表1に示す様に、実施例1について与えられたものと極めて類似していた。

#### 実施例4

アルミナ及びランタンを含有する下塗りの調製

この調製は、硝酸ランタンを硝酸セリウムの代りに同一モル及び重量比基準で用いた他は実施例1と同一であつた。試験結果は表1に示すように実施例1に対するものと極めて類似であつた。

#### 実施例5

アルミナ及び混合ランタニド類を含有する下塗りの調製

この調製は、硝酸セリウムを用いる代りに硝酸ラン



タニド類の混合物を用いた他は、実施例 1 と同様であつた。このランタニド塩混合物は、加工会社により加工される鉱石の種類に応じて異なる。本例で用いられた鉱石は約 50% のセリウム、約 25% のランタン、約 20% のネオジム及び約 5% のプラセオジウムを含有した。それは、又、ある種のランタニド類が除去及び精製される商業上及び売買上の理由によつても異なる。即ち、残存混合物は鉱石から通常の構成成分の 1 種以上が欠けることがある。

通常ランタニド類の混合物を用いるこれらの調製物は個々のランタニド類の有効性に基つて情報を得る。多少「行き当たりばつたりの」方法である。混合物が評価され、有効であることが判明した後、鉱石中の個々の構成員を通常分離し、評価して好ましい元素を決定する。この混合物についての試験結果は実施例 1 と極めて類似であつた。結果を表 I に示す。

#### 比較例 6

本例の触媒の調製は、自動車排煙減少企業に現在用いられているものに、典型的なものである。これは、今日用いられる標準的材料であり、本発明との比較のためのベースラインである。この方法は十分な水酸化セリウム及び高表面積及び高純度を有する水和或いは酸化アルミニウムを水中でスラリーすることを含む。この方法は、予備形成、予備沈澱されたセリウムの予備形成、予備沈澱されたアルミナへの添加に関する。アルミニウムは、長鎖アルコール類の合成における中間体であるアルミニウムアルカリの加水分解によつて得られることがある。水酸化アルミニウムはこの加水分解の副生物である。十分な量のこれらの基本成分を用いて、最終的に 20% の酸化セリウム及び 80% の酸化アルミニウムを得た。この水酸化アルミニウム及び水酸化セリウムをそれがセラミックスボールを用いて粉碎されるように十分な、蒸留水と共にボールミル中に入れられた。ボールミル粉碎は約 12 時間継続され、この時点において微細な水性分散体中の固体のスラリーが得られた。これをガラスビーカーに移し、十分な 70% 硝酸を添加して 10% の各成分を添加した。このスラリーを次いで迅速に攪拌し、35℃ に加熱した。同じく 35℃ にて約 20% の重炭酸アンモニウム溶液を 6.9±0.1 の pH が達成するまで直ちに添加した。残りの濾過、乾燥及び焼成の工程は実施例 1 と同様に行つた。利用可能な試験結果を表 I に示す。本発明の下塗り

#### 比較例 7

セリウムを粉碎された水和物として添加し、アルミニウムを全く水溶性硝酸化アルミニウムとして添加した以外は、比較例 6 と同様な方法を行つた。即ち、セリウムは市販のセリウム製品の形態であり、アルミニウムは別に調製した。この調製は前記実施例と同様に行つた。沈澱は重炭酸アンモニウムを用いて行い、終了点は又 6.9±0.1 pH であつた。濾過、洗浄、乾燥及び焼成は比

較例 6 と同様にして行つた。この生成物を試験し、特性化してデータを表 I にまとめて示した。セリウム水和物生成物は、本発明の触媒材料程良好ではなかつた。

#### 比較例 8

本例の操作はセリアが硝酸セリウムとして添加され、及び酸化アルミニウムが水不溶性アルミナ水和物から得られた他は、比較例 7 と極めて同様であつた。即ち、アルミナは市販のアルミナ製品の形態であり、及びセリウムは別に調製された。今一度、20% の酸化セリウム及び 80% の酸化アルミニウムを最終段階において生成した。粉碎されたスラリーを調製したところ、粉碎生成物は前記例において言われた様に、極めて微細に磨砕されたスラリーであつた。スラリー化、加熱及び pH 6.9±0.1 への沈澱、洗浄、乾燥、焼成及び評価は全て前記例と同様に行い、活性及び物性データも又まとめて表 I に示した。この生成物も又自動車排煙減少触媒の工業的製造者により製造されている或る種の製品と同様であつた。利用可能なデータを表 I に示す。この触媒支持体材料を用いると、比較例 6 及び 7 の場合と同様に悪い結果が得られた。

#### 実施例 9

アルミナ及びセリウムを含有する下塗りの調製

実施例 1 と同様にして溶液を調製し、下塗り中の重量基準で 20% の酸化セリウムと 80% の酸化アルミニウムの組成物を得た。約 30g の硝酸セリウム六水和物及び 349g の硝酸アルミニウム（九水和物）を 1 ℓ の容量に等しいのに十分な蒸留水中に溶解した。

別に、20% の重炭酸アンモニウム溶液を調製し、迅速に攪拌した。温度を 30℃ の調整した。微細に分割した泡状の二酸化炭素流を連続的に引続く沈澱及び焼成に際して炭酸溶液に添加した。

前記具体例とは対照的に、硝酸アルミニウム及びセリウム溶液を 7.0±0.2 の pH に到達するまで迅速に攪拌した重炭酸アンモニウム溶液に添加した。沈澱の完結に引続いて、攪拌及び二酸化炭素の添加を更に 1 時間継続した。スラリーを濾過し、フィルター上で洗浄し、フィルターケーキを実施例 1 と同様にして乾燥及び焼成した。焼成粉末を更に実施例 1 の第 7 点と同様にして触媒に加工した。

この生成物を前記と同様にして、表面積、孔分布、X 線種同定、結晶子径及び触媒活性について特性化した。これらのデータを表 I 及び表 II に示す。

これらのデータは逆沈澱が極めて安定な生成物をもたらすことを示す。更に、比較例 6、7 及び 8 に示された比較生成物に対する 50% 未満に対比して、少なくとも 75% の孔容積が 200 乃至 400 オングストローム範囲にある。

#### 実施例 10

下塗りの特性化

本例において、全ての前記材料、例 1～9 の目的生成物について、ジョージア州ウエイクロスのマイクロメリ



テイツクス・コーポレーションにより製造されているマイクロメテイツクス・アナライザーを用いて表面積を評価した。これらの表面積測定を1000°Cの熱処理後にIに示した。

前記材料について又全孔容積、孔分布及び触媒有効性を調べた。データを表Iに示す。

実施例1において、特に20%  $\text{CeO}_2$  及び80%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含有する調製物は全孔容積が0.210ml/gであるのに対し、孔分布は50~60%の200オングストローム未満、20~30%の200~400オングストローム未満及び10%の400オングストロームを超える範囲であつた。これは、下塗りに対して特に好ましい、即ち最適の孔分布である。

この組成物の活性は、貴金属のない場合でさえも、300°Cにおいて約90%のCO及び $\text{C}_3\text{H}_8$ の酸化物である。

同一成分から共沈により、但し逆の沈澱剤の添加順序により調製された実施例9は次の特性化データを与えた。

350°Cにおける熱処理後に約0.40ml/gの全孔容積、1000°Cの熱処理後には僅かに0.15ml/g、1000°Cの熱処理後に、分布は15%の200オングストローム未満、20%の200~400オングストローム及び65%の400オングストロームを超える範囲であつた。これは、共沈されたが、本発明の最も好ましい特性に合致するものではないが、従来技術の製品の如何なるものよりもより良好である。

比較例6、7及び8は従来技術の調製物を表わし、それぞれ実施例1の80%アルミナ/20%セリアの結果をそれよりも少なくとも23.8%低い全孔容積を有した。孔分布は鋭く異り、僅かに約15~25%が200オングストローム未満であり、およそ同一の量が200~400オングストロームである。全ての三つの場合において、400オングストロームを超える孔の全量は400オングストローム未満の孔の%を超過した。これは本発明の下塗りとは極めて対照的である。又、その触媒活性は本発明の製品のそれの僅かに約60%に過ぎなかつたことが注目される。

#### 実施例11

酸化アルミニウム-酸化セリウムの追加の試料を調製し、1000°Cで2時間焼成後X線回折により結晶子を調べた。目的はその組成が結晶化に最大程度耐性を示すかを決定するものであつた。結晶子成長の最低下は固有触媒活性の最大保持率を得るために重要である。これらの試料は下記の如く調製された。

A. 実施例1と同様にして90:10の $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $\text{CeO}_2$  比をもつて調製されたロット。

B. 実施例1と同様にして80:20の $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $\text{CeO}_2$  比をもつて

調製されたロット。

C. 1.5部の100%沈澱 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び1部の50:50酸化セリウムと酸化アルミニウムの共沈澱を一緒に12時間粉碎して均質生成物を得た実施例1の混合生成物。沈澱 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び80:20の $\text{Al}_2\text{O}_3$  対 $\text{CeO}_2$  比の共沈澱炭酸セリウム及び水酸化アルミニウムの混合物よりなるこの生成物を乾燥し、次いで1000°Cで焼成した。

D. 80:20の $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $\text{CeO}_2$  生成物が別々に沈澱された $\text{Al}(\text{OH})_3$  及び $\text{Ce}(\text{OH})_3$  を一緒に混合することにより得られた以外は、11-Cと同様な混合物。これも又、1000°Cに加熱され、この温度に2時間維持された。

E. 3部の沈澱酸化アルミニウム及び1部の20:80の共沈澱 $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $\text{CeO}_2$  を一緒に12時間粉碎することにより追加の20:80 $\text{CeO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を得た。これも1000°Cで2時間焼成した。

F. 80:20の $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $\text{CeO}_2$  混合生成物を市販の下塗り（ウオツシューコート）の用いられるものと同様にして作成した。ローヌ・プーラン社（Rhone-Poulenc Company）により販売されているタイプの十分な水酸化セリウム及びビスタ・ケミカルズ社（Vista Chemicals, Inc.）により販売されているCatapalと称される酸化アルミニウムと一緒に12時間粉碎して、最終焼成時に80:20の $\text{Al}_2\text{O}_3$  対 $\text{CeO}_2$  混合物を生成した。粉碎後、スラリーを十分な硝酸で酸性化して約10%の混合酸化物-水酸化物を硝酸塩に転換した。この生成物も又1000°Cで焼成された。

実施例9の六つの試料及び生成物を1000°Cで焼成後、X線分光光度計により調べて安定性（結晶子成長に対する耐性）を求めた。データを表IIに示す。

表II中のデータは実施例11-Bが最も安定で且つ最も活性であることを示している。安定性は1000°C焼成後に $\text{CeO}_2$  及び $\text{Al}_2\text{O}_3$  の両者の結晶子が比較的低割合に留どまるという事実により示される。実施例11-C、11-D及び11-Eは、共沈澱及び引続く混合が100%共沈澱よりも劣ることを示している。試料11-Fは典型的な市販の製品であり、その触媒の劣性は1000°C焼成時の過度の結晶子成長により示唆される。

表IIは1000°C焼成後に90オングストロームの直径を超過しない、好ましくは75オングストロームの直径を超過しない32.9°の2θ角度のセリア結晶子を有するアルミナ及び酸化セリウムよりなる共沈澱下塗りを記載している。又、1000°Cでの焼成後に、75オングストロームの直径を超過しないランタン結晶子径を有するアルミナ及び酸化ランタンよりなる共沈澱下塗日も記載されている。

表 I

アルミナ	ランタニド	熱処理	表面積	全孔容積	$<200\text{\AA}>200$	$>400\text{\AA}$	300°C NO <sub>x</sub> 除去 における 300°C CO酸化 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 酸化	パラジウム 含量	結晶子径
%	%		m <sup>2</sup> /g	ml/g	$<200\text{\AA}$	$>400\text{\AA}$		%	Å

## 実施例1 全可溶性塩

100	0CeO <sub>x</sub>	1000°C	69	0.163	0.10051	0.0449	0.0176	55.4%	61.3%	24.0%	50 ppm	296
95	5CeO <sub>x</sub>	1000°C	77									
90	10CeO <sub>x</sub>	1000°C	62	0.132	0.0915	0.0281	0.0176	81.7%	66.9%	25.0%	50 ppm	142
80	20CeO <sub>x</sub>	1000°C	86	0.202	0.1231	0.058	0.0213	82.67%	87.9%	27.6%	50 ppm	190
65	35CeO <sub>x</sub>	1000°C	72	0.180	0.115	0.047	0.020					
50	50CeO <sub>x</sub>	1000°C	51	0.172	0.1397	0.0199	0.0123					218
35	65CeO <sub>x</sub>	1000°C	41	0.115	0.075	0.028	0.0121					218
0	100CeO <sub>x</sub>	1000°C	9	0.012	0.0075	0.0018	0.0029	58.4%	55.3%	23.0%		553

## 実施例2 可溶性塩 可溶性塩

80	20PrO <sub>x</sub>	1000°C	82	0.28	0.15	0.073	0.057	87.3%	82.4%		22.0%	50 ppm 185
----	--------------------	--------	----	------	------	-------	-------	-------	-------	--	-------	------------

## 実施例3 可溶性塩 可溶性塩

80	20NdO <sub>x</sub>	1000°C	79	0.27	0.15	0.065	0.045	86.4%	86.6%		31.6%	50 ppm 169
----	--------------------	--------	----	------	------	-------	-------	-------	-------	--	-------	------------

表 1 ( 続き )

アルミナ	ランタニド	熱処理	表面積	全孔容積	$<200\text{\AA}$	$>200\text{\AA}$	$>400\text{\AA}$	300℃におけるCO酸化	300℃におけるC <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 酸化	300℃ NO <sub>x</sub> 除去	パラジウム	結晶子径
φ	φ		m <sup>2</sup> /g	ml/g							含量	Å
実施例4 可溶性塩 可溶性塩												
80	20	1000℃	81	0.28	0.16	0.065	0.55	84.1%	84.5%	28.4%	50 ppm	173
実施例5 可溶性塩 可溶性塩												
80	20	1000℃	80	0.23	0.13	0.05	0.05	89.8%	89.2%	30.5%	50 ppm	183
比較例6 可溶性塩 可溶性塩												
80	20	1000℃	64	0.16	0.03	0.03	0.10	68.2%	63.4%	10.4%	50 ppm	206
比較例7 可溶性塩 可溶性塩												
80	20	1000℃	67	0.15	0.04	0.03	0.08	59.4%	64.4%	12.6%	50 ppm	201
比較例8 可溶性塩 可溶性塩												
80	20	1000℃	58	0.13	0.02	0.04	0.07	51.0%	39.4%	11.9%	50 ppm	196
実施例9 可溶性塩 可溶性塩												
80	20	1000℃		0.15	0.02	0.03	0.10	85.7%	86.2%	16.6%	50 ppm	

(12)

表 I

実施例	熱処理温度	調製法	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CeO <sub>2</sub>	結晶子径		セリアの 2θ 329° 結晶子径
				CeO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
11-A	1000℃	共沈	90:10	1024	570	584
11-B	1000℃	共沈	80:20	1222	304	6019
11-C	1000℃	共沈+混合	80:20	1892	786	8071
11-D	1000℃	共沈+混合	80:20	1560	777	1380
11-E	1000℃	共沈+混合	80:20	2221	469	794
11-F	1000℃	購入混合物	80:20	2345	309	10745
9	1000℃	逆転共沈	80:20	1289	353	6608

以上、本発明を各種好ましい態様について説明したが、当業者は各種修正、置換、省略、及び変化がその趣旨から離れることなしに行われることを理解するであろう。従つて、本発明の範囲は冒頭に掲げた特許請求の範

囲によつてのみ制限されるに過ぎない。

【図面の簡単な説明】

第1A図及び1B図は10%Ce/90%A1、20%Ce/80%A1及び30%Ce/70%A1の比でセリア及びアルミナの結晶ピークを

25

示す熱成なしの350°CのX線パターンである（ $2\theta$ は4°～80°）。

第2A図及び2B図は10%Ce/90%Al、20%Ce/80%Al及び30%Ce/70%Alの比でセリア及びアルミナの結晶ピークを示す熱成なしの800°CのX線パターンである（ $2\theta$ は4°～80°）。

第3図は下塗り及び触媒被覆の両者を有する触媒支持体の一形態である。

\*

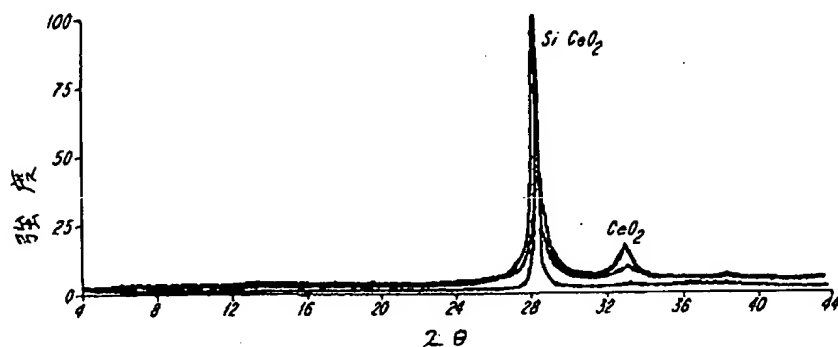
26

\* 第4図は第3図の支持体（A）、下塗り（B）及び触媒上塗り（C）の相関関係を拡大して詳細に示す断面図である。

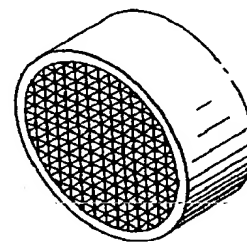
第5図は第4図の橋即ち支持体の一つの45°角度での等角投影図である。

第6図は空気中における1000°Cでの2時間の熱処理での20CeO<sub>2</sub> - 80%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成物に対する孔分布及び累積孔容積を示すグラフを表わす。

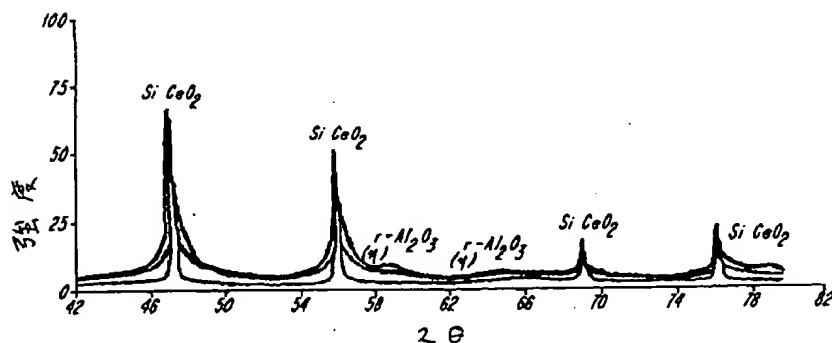
【第1A図】



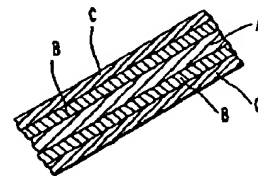
【第3図】



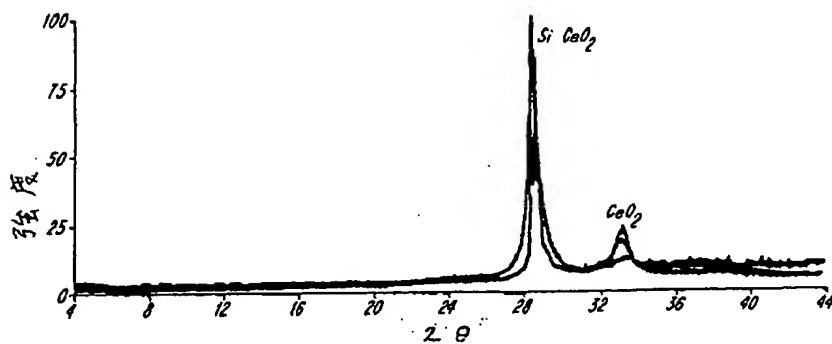
【第1B図】



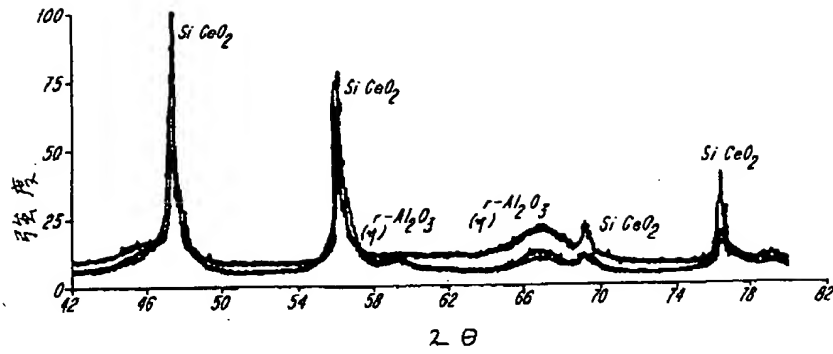
【第5図】



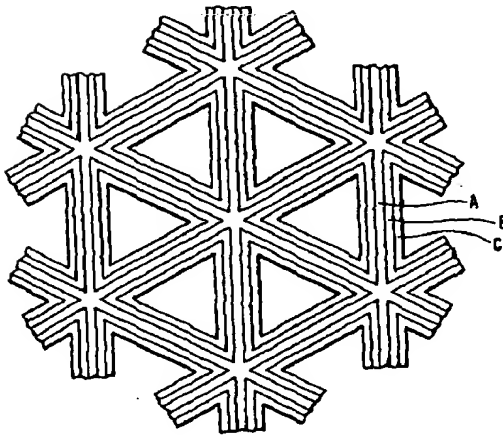
【第2A図】



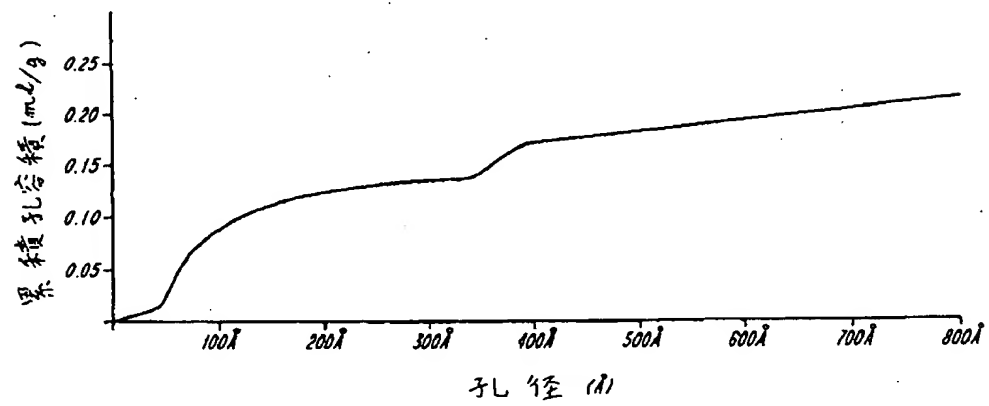
【第2B図】



【第4図】



【第6図】



## フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭61-35851 (J P, A)  
特開 昭60-238146 (J P, A)  
特開 昭57-87839 (J P, A)  
特開 昭62-187111 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, D B名)  
B01J 23/00  
B01D 53/92